

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2531906号

(45) 発行日 平成8年(1996)9月4日

(24) 登録日 平成8年(1996)6月27日

(51) Int. CL ⁴	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/30			H 0 1 B 3/30	Z
C 0 8 J 9/02			C 0 8 J 9/02	

請求項の数3 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-207845	(73) 特許権者	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシー ンズ・コーポレーション INTERNATIONAL BUSI NESS MACHINES COR PORATION アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番地なし)
(22) 出願日	平成4年(1992)8月4日	(72) 発明者	ジェームズ・ラプトン・ヘドリツク アメリカ合衆国カリフォルニア州94611、 オークランド、チエルトンドライブ6799
(65) 公開番号	特開平5-205526	(74) 代理人	弁理士 合田 稔 (外2名)
(43) 公開日	平成5年(1993)8月13日		
(31) 優先権主張番号	7 5 9 0 2 2		
(32) 優先日	1991年9月13日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
前置審査		審査官	辻 徹二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡重合体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) マトリックス重合体とマトリックス重合体の分解温度よりも低い温度で熱分解する熱分解性重合体とのブロック共重合体を生成させ、

(b) 前記ブロック共重合体を前記熱分解性重合体の分解温度またはそれ以上の温度であって前記マトリックス重合体の分解温度よりも低い温度に加熱して、発泡重合体を生成することにより製造される孔径が1000Åより小さい発泡重合体。

【請求項2】 (a) マトリックス重合体とマトリックス重合体の分解温度よりも低い温度で熱分解する熱分解性重合体とのブロック共重合体を生成させるステップと、

(b) 前記ブロック共重合体を前記熱分解性重合体の分解温度またはそれ以上の温度であって前記マトリックス重合体の分解温度よりも低い温度に加熱して、発泡重合

2

体を生成するステップとを含む、孔径が1000Åより小さい発泡重合体を製造する方法。

【請求項3】 マトリックス重合体とマトリックス重合体の分解温度よりも低い温度で熱分解する熱分解性重合体とのブロック共重合体よりなり、

前記熱分解性重合体の分解温度またはそれ以上の温度であって前記マトリックス重合体の分解温度よりも低い温度に加熱したときに、孔径が1000Åより小さい発泡重合体を生成することを特徴とする、発泡重合体形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明は電子部品に使用する誘電性絶縁体として好適な約1000Åより小さい孔径を有する発泡重合体に関する。

(2)

特許2531906

3

【0002】

【発明の背景】コンピュータ産業では、コンピュータの電子部品、例えばマルチチップモジュール、チップ等の回路密度を電気的性能（例えば漏話）を低下させることなく増加させること及びこれらの部品における信号伝達速度を増加させることがずっと望まれてきた。これらの問題を解決する一つの方法は、部品中に使用されている重合性絶縁体の誘電率を減少させることである。ポリイミドのような重合性絶縁体の誘電率を減少させる一つの方法は空気充填孔で重合体を発泡させることである。

【0003】Scheuerleinらの米国特許第3,883,452号（1975年5月13日発行）にはスリブ軸受として使用する約20ミクロンの平均孔径を有する発泡重合体を生成させることが開示されている。しかしながらポリイミドのような発泡重合体を効果的な絶縁体にするには、重合体はサブミクロンの間隔で平均した一定の誘電率を有さなければならない。誘電率が一定であるためには、電子部品の特徴的なサイズ、例えばチップでは一般的に約5,000～200,000Å（0.5～20ミクロン）であるが孔径はこれよりも実質的に小さくなければならない。それ故コンピュータ産業では慣用のマイクロエレクトロニクス部品製造工程に耐えるための良好な熱及び機械的性質を共に有する孔径の小さい発泡誘電性重合体が引き続き必要とされている。

【0004】従って、本発明の目的は電子部品に使用する孔径の小さい発泡誘電性重合体を提供することである。

【0005】他の目的及び利点は以下の開示から明らかである。

【0006】

【発明の要約】本発明は、次の工程、すなわち、

(a) マトリックス重合体とマトリックス重合体の分解温度よりも低い温度で熱分解する熱分解性重合体との共重合体を生成させること；

(b) 前記共重合体を熱分解性重合体の分解温度またはそれ以上の温度であってマトリックス重合体の分解温度よりも低い温度に加熱し発泡重合体を生成させること；により製造される平均孔径が約1000Åよりも小さい発泡重合体に関する。

【0007】この共重合体は好ましくは微小相（microphase）が分離しているブロック共重合体である。ブロック共重合体は複数の単量体を反応させてマトリックス重合体を生成させこれを熱分解性重合体を構成するオリゴマーとカップリングさせて製造するのが好ましい。

【0008】発泡重合体は、平均孔径が好ましくは、約400Åよりも小さいそしてさらに好ましくは約100Åよりも小さい独立気泡を有する。好ましくは発泡重合体のガラス転移温度（ T_g ）は約200℃より高くそして約300℃より高いのがさらに好ましい。好ましい発泡重

4

合体は発泡ポリイミド及び発泡ポリ（フェニルキノキサリン）である。また、本発明は本発明の発泡重合体を製造するための方法に関する。

【0009】本発明のさらに完全な開示を以下の詳細な説明中に示す。

【0010】（発明の詳細な説明）本発明は、次の工程、すなわち、

(a) マトリックス重合体とマトリックス重合体の分解温度よりも低い温度で熱分解する熱分解性重合体との共重合体を生成させること；

(b) 前記共重合体を熱分解性重合体の分解温度またはそれ以上であってマトリックス重合体の分解温度よりも低い温度に加熱して発泡重合体を生成させること；により製造される約1000Åより小さい孔径を有する発泡重合体に関する。

【0011】本発明の発泡重合体を製造する方法で生成させた共重合体は、好ましくはABA型（ここでAは熱分解性重合体を示す）のブロック共重合体であるのが好ましい。ブロック共重合体は1個またはそれ以上の単量体を反応させてマトリックス重合体を形成させ、これと共重合体の熱分解性部分を構成する1個またはそれ以上のオリゴマーとをカップリングさせて生成させるのが好ましい。また、マトリックス重合体は熱分解性オリゴマーとカップリングさせる前に前もって生成させてもよい。熱分解性重合体は、1個またはそれ以上の単量体から生成させることができる。本発明の重合体を生成させるにあたって、種々の他の型のブロック共重合体またはグラフト共重合体も利用できるということは当業者には知られている。

【0012】共重合体の生成に使用されるオリゴマーは、オリゴマーでフィルムを形成させるのに十分な約1000～20,000好ましくは2500～10,000の分子量を有する。オリゴマーはフィルムを形成する有機溶媒に可溶であることが好ましい。熱分解性重合体を形成するのに適したオリゴマーにはポリ（プロピレンオキシン）、ポリ（メチルメタクリレート）、並びに脂肪族ポリカーボネート、例えばポリ（プロピレンカーボネート）及びポリ（エチレンカーボネート）が含まれる。共重合体を生成するのに適した他のオリゴマーは当業者に既知であろう。本発明の好ましい態様においてはオリゴマーはブロックABA共重合体の形成を可能にする反応性部位をたった1個しか有していない。

【0013】熱分解性重合体はオリゴマーから生成されるのが好ましくそして約150℃より高い、好ましくは約200℃より高い分解温度を有することが望ましい。熱分解性重合体はその分解温度で非毒性のガスに分解するのが好ましい。

【0014】マトリックス重合体は1個またはそれ以上の単量体から生成されるのが好ましい。マトリックス重合体を形成するのに使用される単量体は、良好な機械特

(3)

特許2531906

5

性を有し、かつ熱分解性重合体の分解温度で熱的に安定な重合体を形成しなければならない。マトリックス重合体の分解温度は、熱分解性重合体の分解温度よりも一般的に少なくとも25〜50℃高い。マトリックス重合体は分解性重合体の分解温度よりも高い。そして好ましくは約200℃より高いそしてさらに好ましくは約300℃より高いガラス転移温度を有するのが望ましい。マトリックス重合体は、低い誘電率並びに良好な機械的特性。例えば高い引張り弾性率及び高い破断点伸びを有することが好ましい。適当なマトリックス重合体には、ポリイミド、ポリ(フェニルキノキサリン)、ポリ(ペンゾオキサゾール)、ポリ(ペンゾイミダゾール)、ポリ(トリアゾール)、ポリ(オキサジアゾール)及びポリ(ベンゾチアゾール)が含まれる。ポリイミドは二無水物及びジアミン単量体から形成させることができそしてポリ(フェニルキノキサリン)はテトラアミン及びフェニルビス(グリオキシロリル)単量体から形成させることができる。ポリイミドに適した単量体にはジアニン-p, p'-オキシジアニン、1,4-フェニレンジアミン、ビストリフルオロメチルベンジジン及び4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリジン)ジアニン;二無水物/ジエステル-ピロメリト酸エステル、ジエチルピロメリト酸エステル、ジ(エチルグリコリル)ピロメリト酸エステル、オキシビス(トリフルオロエチルフルタル酸エステル)、ジエチルビスフェニルテトラカルボン酸エステル、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン二無水物が含まれる。ポリ(フェニルキノキサリン)に適した単量体には1,3-及び1,4-(フェニルグリオキサリル)-ベンゼン、4,4'-(フェニルグリオキサリル)ジフェニルエーテル、ジアミノベンジジン、テトラアミノジフェニルエーテル、及びテトラアミノベンゾフェノンが含まれる。

【0015】本発明の発泡重合体を形成する第1の工程にはマトリックス重合体及び熱分解性重合体からなる中間体の共重合体を生成させることが含まれる。共重合体は標準的な重合体の合成技術を用いて単量体またはオリゴマーから生成されるブロック共重合体であることが好ましい。ブロック共重合体は、反応容器中で1個またはそれ以上の単量体を反応させてマトリックス重合体を生成させそしてマトリックス重合体を熱分解性オリゴマーとカップリングさせて生成される。好ましいABAブロック共重合体を生成するためには反応性部位を1個しか有さない熱分解性オリゴマーを二官能性の単量体と混合して共重合体を生成する。場合により1個またはそれ以上の単量体は多官能性で共重合体を橋架けさせることができる。適当な架橋置換基には、シアナト、マルイミド、ナジミド及びアルキル例えばプロパルギルが含まれる。熱分解性重合体は一般的に5〜60重量%の共重合体からなる。

【0016】電子部品、例えばチップまたは集積回路を

6

形成する場合、共重合体は通常、普通の有機のキャストイング溶媒、例えばテトラクロロエタン、N-メチルピロリドンまたはガンマブチロラクトンに溶解されそして当分野で既知の技術例えばスピンコーティング、スプレーコーティングまたはドクターブレードイングにより、回路構成要素等を用いてまたは用いずに種々の基体、例えばシリコン、セラミック、ガラス、石英、重合体の上に膜として付着される。

【0017】発泡重合体を生成させる方法の第2の工程には共重合体を高められた温度に加熱し熱分解性重合体を分解することが含まれる。共重合体を熱分解性重合体の熱分解温度またはそれ以上の温度に約15分から3時間加熱する。熱分解性重合体はガスに分解し重合体の残った空隙から外へ拡散する。発泡重合体の孔径は一般的に共重合体中の熱分解性重合体のドメインと同じ大きさでありそして孔径は熱分解性重合体の分子量を変えることにより変化させることができる。また加熱工程により重合体からキャストイング溶媒が除去され重合体は硬化される。好ましくは最初に熱分解性重合体の分解温度よりも低い高められた温度に共重合体を加熱して溶媒を除去して共重合体を硬化させる。次いで共重合体を熱分解性重合体の分解温度よりも高い温度に加熱して発泡重合体を生成させる。

【0018】本発明の発泡重合体は電子部品、例えば集積チップ、集積回路パッケージング構造部材(例えばマルチチップモジュール)及び回路基板等の中の誘電体絶縁として使用することができる。発泡重合体は集積回路パッケージング構造部材中で使用されるのが好ましく、このものは複数の集積回路チップに信号及び出力電流を供給するものでありそして回路基板に接続するためのI/Oピンを有する基板並びに基板上に設置された複数の交互に置かれた絶縁層及び導電層からなる。マルチチップモジュールを製造するための構造部材、機能及び方法は一般的に米国特許第4,489,364号、第4,508,981号及び第4,811,082号に開示されており当業者には既知である。これらの特許の開示を参照によりここに組み入れるものとする。

【0019】以下の実施例は本発明の特定の重合体の製造法を詳細に述べたものである。詳細な製造法は本発明の範囲内に属するものでありそして前述のより一般的に述べた製造方法を例証するものである。実施例は本発明を例証するためだけのものであって本発明の範囲を限定しようとするものではない。温度はすべて摂氏である。

【0020】〔実施例1〕

官能基を付した熱分解性オリゴマーの製造

5000のMnを有する市販の単官能性ヒドロキシル末端ポリプロピレンオキシド10gmをトルエン中の20%ホスゲン25mlに溶解した。混合物を60℃で2時間加熱し次いでホスゲン及びトルエンを窒素気流により除去した。得られた、クロロホルメートで末端をキャップした

(4)

特許2531906

7

オリゴマーを塩化メチレン50ml中に溶解した。この混合物に0℃でヒドロキシベンジル0.43g(0.0019モル)及びビリジン5gを加え約5000の η_{inh} を有するベンジル末端キャップのポリプロピレンオキシドを生成させる。生成物を水性処理により単離しそして減圧下で塩化メチレンを除去し生成物8.2gを得た。

【0021】〔実施例2〕

共重合体の製造

ジアミノベンジジン10.7135g(50mmol)をm-クレゾール/キシレン(1:1)50ml中でスラリーにした。m-クレゾール/キシレン100ml中ビス(フェニルグリオキサリル)ベンゼン16.812g(49.115mmol)及び実施例1のオリゴマー10.266g(1.77mmol)の溶液をスラリーに攪拌しながら滴下した。添加完了後混合物をさらに20時間攪拌した。共重合体をメタノール中で沈殿させて単離し次いで繰り返しメタノールですすいだ。収率は78%であった。H NMRにより共重合体を分析したところPO 20重量%の組成物であることが分かった。

【0022】〔実施例3〕

発泡ポリ(フェニルキノキサリン)の製造

実施例2の共重合体を固体濃度9%でテトラクロロエタン(TCE)中に溶解した。2000rpmでスピニングして2.54cm径のSiウェハー上にうすいフィルム(10 μ)を形成させた。次いでこのフィルムを窒素中で5℃/分の速度で150℃に加熱し、150℃で2時間維持して溶媒を除去した。これはポリプロピレンオキシドの分解を引き起こすものではない。次いでフィルムを空气中5℃/分の速度で275℃に加熱し、275℃で9時間維持した。重合体生成物の密度は1.16g/cm³であり誘電率は2.38(45℃;20kHz)及び2.36(100℃;20kHz)であった。ポリ(フェニルキノキサリン)は誘電率が2.0kHzで2.9、密度が1.32であった。発泡した生成物重合体を小角X線散乱(SAXS)で分析した結果、平均孔径は80Åであることがわかった。

【0023】〔実施例4〕

架橋性共重合体の形成

共反応剤としてビス(p-シアナートフェニルグリオキサリル)ベンゼンを用いて実施例2の方法に従って共重合体を形成させた。

【0024】〔実施例5〕

架橋性発泡重合体の形成

実施例4の共重合体を用いて実施例3の方法に従って窒素中5℃/分の速度で250℃に加熱して250℃に1時間維持した後加熱工程を追加しプロピレンオキシドの分解なしに重合体を架橋させた。発泡した生成物重合体は1.19g/cm³の密度を有していた。

【0025】本発明を特定の実施態様について述べたがこれらの詳細は限定として解釈されるものではない。何

8

故なら種々の態様、変更及び改良は本発明の精神及び範囲を離脱することなしに行われることは明らかであり、そのような同等の態様は本発明の範囲に含まれるとみなされるからである。

【0026】以上、本発明を詳細に説明したが、本発明はさらに次の実施態様によってこれを要約して示すことができる。

1) 次の工程、すなわち、

(a) マトリックス重合体とマトリックス重合体の分解温度よりも低い温度で熱分解する熱分解性重合体との共重合体を生成させること；

(b) 前記共重合体を熱分解性重合体の分解温度またはそれ以上の温度であってマトリックス重合体の分解温度よりも低い温度に加熱して発泡重合体を生成させること；により製造される孔径が1000Åより小さい発泡重合体。

2) 孔径が約400Åより小さい前項1記載の発泡重合体。

3) 熱分解性重合体の分解温度が150℃よりも高い前項1記載の発泡重合体。

4) マトリックス重合体がポリイミドまたはポリ(フェニルキノキサリン)である前項1記載の発泡重合体。

【0027】5) 熱分解性重合体がポリ(プロピレンオキシド)またはポリ(メチルメタクリレート)である前項1記載の発泡重合体。

6) 孔径が約400Åより小さい独立気泡発泡ポリイミド。

7) 次の工程、すなわち、

(a) マトリックスポリイミドとマトリックスポリイミドの分解温度よりも低い温度で熱分解する熱分解性重合体との共重合体を生成させること；

(b) 前記共重合体を熱分解性重合体の分解温度またはそれ以上の温度であってマトリックスポリイミドの分解温度よりも低い温度に加熱して発泡ポリイミドを生成させること；により製造される孔径が1000Åより小さい発泡ポリイミド。

8) 孔径が約400Åより小さい前項7記載の発泡ポリイミド。

9) 熱分解性重合体がポリプロピレンオキシドまたはポリ(メチルメタクリレート)である前項7記載の発泡ポリイミド。

【0028】10) 次の工程、すなわち、

(a) マトリックスポリ(フェニルキノキサリン)とマトリックスポリ(フェニルキノキサリン)の分解温度よりも低い温度で熱分解する熱分解性重合体との共重合体を生成させること；

(b) 前記共重合体を熱分解性重合体の分解温度またはそれ以上の温度であって、マトリックスポリ(フェニルキノキサリン)の分解温度よりも低い温度に加熱して発泡ポリ(フェニルキノキサリン)を生成させること；によ

(5)

特許2531906

9

10

り製造される孔径が約1000Åよりも小さい発泡ポリ
(フェニルキノキサリン)。

11) 孔径が約400Åより小さい前項10記載の発
泡ポリ(フェニルキノキサリン)。

12) 熱分解性重合体がポリプロピレンオキシドまた
はポリ(メチルメタクリレート)である請求項10記載の
発泡ポリ(フェニルキノキサリン)。

【0029】13) 次の工程、すなわち、

(a) マトリックス重合体とマトリックス重合体の分解
温度よりも低い温度で熱分解する熱分解性重合体との共
重合体を生成させること；

(b) 前記共重合体を熱分解性重合体の分解温度かまた
はそれ以上の温度であってマトリックス重合体の分解温*

*度よりも低い温度に加熱して発泡重合体を生成させるこ
と；からなる孔径が約1000Åより小さい発泡重合体
を生成させる方法。

14) 孔径が約400Åより小さい前項13記載の方
法。

15) 熱分解性重合体の分解温度が150℃より高い
前項13記載の方法。

16) マトリックス重合体がポリイミドまたはポリ
(フェニルキノキサリン)である前項13記載の方法。

10 17) 熱分解性重合体がポリ(プロピレンオキシド)ま
たはポリ(メチルメタクリレート)である前項13記載の
方法。

フロントページの続き

(72)発明者 ドナルド・クリフオード・ホウファー
 アメリカ合衆国カリフォルニア州95046、
 サンマーティン、フットヒルアベニュー
 12235
(72)発明者 ジェフリー・ウィリアム・ラバディー
 アメリカ合衆国カリフォルニア州94087、
 サニーベイル、カムサックドライブ1618

(72)発明者 ロバート・ブルース・ブライム
 アメリカ合衆国カリフォルニア州95124、
 サンホゼー、シヨウナコート4018
(72)発明者 トマス・ポール・ラツセル
 アメリカ合衆国カリフォルニア州95120、
 サンホゼー、グレイストーンレイン
 19985

(56)参考文献 特開 平4-170408(JP, A)